

RECEIVED
18 MAR 2004
WIPO

PCT/JP03/16632
PCT/PTO 27 JUN 2005
28.01.04

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/540863

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 7 4 7 3 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 4 7 3 5]

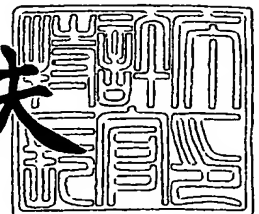
出 願 人
Applicant(s): 日 本 電 気 株 式 有 限 公 司
日 東 電 工 株 式 有 限 公 司

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 6 4 0 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 N14-16

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 栢山 一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 久保 雅洋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 北城 栄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 松井 孝二

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

 【氏名】 五十嵐 一雅

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

 【氏名】 野呂 弘司

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079382

【弁理士】

【氏名又は名称】 西藤 征彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026767

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103012

【物件名】 委任状 1

【提出物件の特記事項】 追って補充

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子部品装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載され、上記回路基板と半導体素子との空隙が封止樹脂層によって封止されてなる電子部品装置であって、上記封止樹脂層が下記の (A) ~ (C) 成分とともに下記の (D) 成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物によって形成されてなることを特徴とする電子部品装置。

(A) 液状エポキシ樹脂。

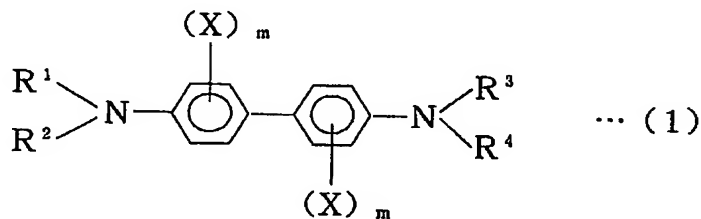
(B) 硬化剤。

(C) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

(D) カルボン酸ビニルエーテル付加物。

【請求項 2】 上記 (C) 成分である N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、下記の一般式 (1) で表される化合物である請求項 1 記載の電子部品装置。

【化 1】



〔式 (1) 中、X はフッ素および／または $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は 1 ~ 10 の正数である) である。m は 1 ~ 4 の正数である。R¹ ~ R⁴ は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。〕

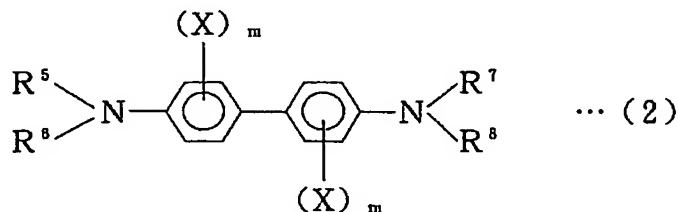
【請求項 3】 上記 (C) 成分である N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニルと、1 分子中に 1 個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物と

の反応生成物である請求項 1 または 2 記載の電子部品装置。

【請求項 4】 上記 (C) 成分である N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量が、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の 10～70 重量%、より好ましくは 20～40 重量%に設定されている請求項 1～3 のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【請求項 5】 上記 (B) 成分である硬化剤が、下記の一般式 (2) で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【化 2】



〔式 (2) 中、X はフッ素および／または $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は 1～10 の正数である。) である。m は 1～4 の正数である。R⁵～R⁸ は水素または一価の有機基であり、R⁵～R⁸ のうち少なくとも 1 個は水素である。〕

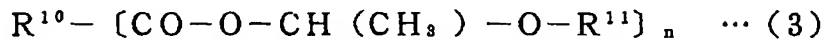
【請求項 6】 上記一般式 (2) で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、(A) 成分である液状エポキシ樹脂とを反応させてなるプレポリマーを含有する請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【請求項 7】 上記 1 分子中に 1 個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物が、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルピノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシドおよびα-ピネンオキシドからなる群から選ばれた少

なくとも一つである請求項 3 記載の電子部品装置。

【請求項 8】 上記 (D) 成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物が、下記の一般式 (3) で表されるカルボン酸モノビニルエーテル付加物である請求項 1 記載の電子部品装置。

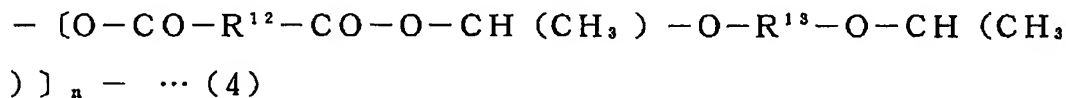
【化 3】



〔式 (3) 中、 R^{10} は 1 価以上の有機基で、 R^{11} は 1 価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 n は正の整数である。〕

【請求項 9】 上記 (D) 成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物が、下記の一般式 (4) で表される構造単位を主要部分とする多価カルボン酸多価ビニルエーテル付加物である請求項 1 記載の電子部品装置。

【化 4】



〔式 (4) 中、 R^{12} 、 R^{13} は 2 価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 n は正の整数である。〕

【請求項 10】 上記 (A) ~ (D) 成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物中に、さらに無機質充填剤が含有されてなる請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【請求項 11】 上記無機質充填剤が、平均粒子径 $10 \mu m$ 以下の球状シリカ粉末である請求項 10 記載の電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接続用電極部（バンプ）を介して半導体素子と回路基板の対向する電極間を電氣的に接続するフリップチップ接続での電子部品装置において、優れ

た接続信頼性を備えるとともに、良好なリペアー性をも備えた電子部品装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子フリップチップ等のベアチップによるダイレクトチップアタッチ方式が注目されている。このフリップチップ方式の接続工法では、チップ側に高融点半田バンプを形成して、セラミックス回路基板側の半田との金属間接合を行う「C4技術」が著名である。

【0003】

ところが、セラミックス回路基板に代えてガラス・エポキシ樹脂製プリント回路基板等の樹脂系基板を用いた場合には、チップと樹脂系基板との熱膨張係数の違いに起因した半田バンプ接合部が破壊され、接続信頼性が充分ではなくなる等の問題を有している。このような問題の対策として、半導体素子と樹脂系回路基板との空隙を、例えば、液状樹脂組成物を用い封止することにより熱応力を分散させて信頼性を向上させる技術、いわゆるアンダーフィルを行うことが一般的になっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記アンダーフィルに用いる液状樹脂組成物としては、一般的にエポキシ樹脂等を主成分とした熱硬化性樹脂組成物を用いるため、加熱して硬化させた後は、溶融しない、接着力が高い、分解しない、溶剤に不溶である等の点から容易にリペアーができないという問題があった。したがって、一度アンダーフィルを行えば、例えば、電氣的接続に不具合のある電子部品装置はスクラップにされてしまい、廃棄せざるを得ないという問題が生じる。このことは、近年、地球環境保全に向けてリサイクル性が要求される中、廃棄物を出すことは極力さける必要があり、アンダーフィル後であってもリペアーを可能にすることのできることを要求されている。

【0005】

一方、従来の半田バンプを用いたフリップチップ方式における液状材料の充填

方法では、まずフリップチップを配線回路基板に実装し半田溶融工程による金属接合を形成した後、半導体素子と配線回路基板との空隙に毛細管効果により液状樹脂材料を注入する方法を採っている。しかしながら、上記半導体装置の製造方法では多くの製造プロセスを経由するため生産性が低いという問題点がある。

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーが可能となる電子部品装置の提供をその目的とする。

【0007】

さらに、本発明では、半田バンプ等の金属結合形成を必要とする半導体装置の製造において、半導体素子もしくは配線回路基板電極表面に存在する金属酸化膜あるいは酸化防止膜除去機能を有する熱硬化性樹脂組成物を先塗布してフリップチップの搭載を可能にする生産性に優れたエポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置の提供をもうひとつの目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明の電子部品装置は、半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載され、上記回路基板と半導体素子との空隙が封止樹脂層によって封止されてなる電子部品装置であって、上記封止樹脂層が下記の（A）～（C）成分とともに下記の（D）成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物によって形成されてなるという構成をとる。

（A）液状エポキシ樹脂。

（B）硬化剤。

（C）N，N，N'，N'－4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

（D）カルボン酸ビニルエーテル付加物。

【0009】

すなわち、本発明者らは、上記目的を達成するために、回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するためのアンダーフィル材料であるエポキシ樹脂組成物に

について研究を重ねた。その結果、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 硬化剤および (C) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物を主成分とする液状エポキシ樹脂組成物に、(D) カルボン酸ビニルエーテル付加物を用いると、上記酸化防止膜除去機能を有する熱硬化性樹脂を介在させ半導体素子の配線回路基板搭載に半田溶融を行うことにより、上記配線回路基板と半導体素子との空隙の封止と金属接合が形成されるため、従来、フラックスを用いて半導体素子バンプと配線回路基板電極とを金属接続した後に、上記空隙に封止樹脂を注入するという煩雑な工程と比べて、上記配線回路基板と半導体素子との樹脂封止および金属接続の工程が簡易となり、製造工程時間の大幅な短縮化が図れることを見出した。

【0010】

しかも、液状エポキシ樹脂組成物が硬化した後、このエポキシ樹脂組成物の硬化体が特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生起し、結果、封止樹脂である硬化体の皮膜強度の低下や接着力の低下が起こり硬化体の機械的剥離が可能となり、半導体素子（フリップチップ）のリペアーが可能となることを見出し本発明に到達した。上記含フッ素芳香族ジアミンは、トリフルオロメチル置換基またはフッ素置換基により硬化体の溶解性パラメーター〔Solubility Parameter (SP)〕値を低下させるため、特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生起しやすいが、さらに本発明では、N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物とすることで、一層の溶媒和と膨潤性を高めたため、上記のようにリペアーが可能となることを突き止めたのである。

【0011】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0012】

本発明の電子部品装置は、図1に示すように、半導体素子（フリップチップ）3に設けられた接続用電極部（ジョイントボール）2と配線回路基板1に設けられた回路電極5を対向させた状態で、配線回路基板1上に半導体素子（フリップチップ）3が搭載されている。そして、上記配線回路基板1と半導体素子（フリ

ップチップ) 3 との空隙が液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層 4 によって樹脂封止されている。

【0013】

なお、上記配線回路基板 1 と半導体素子 3 とを電氣的に接続する上記複数の接続用電極部 2 は、予め配線回路基板 1 面に配設されていてもよいし、半導体素子 3 面に配設されていてもよい。さらには、予め配線回路基板 1 面に半導体素子 3 面の双方にそれぞれ配設されていてもよい。

【0014】

上記複数の接続用電極部 2 の材質としては、特に限定するものではないが、例えば、半田による低融点および高融点バンプ、錫バンプ、銀-錫バンプ、銀-錫-銅バンプ等があげられ、また配線回路基板 1 上の電極部である回路電極 5 が上記材質からなるものに対しては、金バンプ、銅バンプ等であってもよい。

【0015】

また、上記配線回路基板 1 の材質としては、特に限定するものではないが、大別してセラミック基板、プラスチック基板があり、上記プラスチック基板としては、例えば、エポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、ポリイミド基板等があげられる。そして、本発明に用いられる液状エポキシ樹脂組成物は、プラスチック基板と、低融点半田による接続用電極部等の組み合わせのように耐熱性の問題で接合温度を高温に設定することができないような場合においても特に限定されることなく好適に用いられる。

【0016】

なお、上記電子部品装置では、半導体素子 3 に設けられた接続用電極部 2 がバンプ形状に形成されているが特にこの形状に限定するものではなく、配線回路基板 1 に設けられた回路電極 5 がバンプ形状に設けられていてもよい。

【0017】

上記封止樹脂層 4 形成材料である液状エポキシ樹脂組成物は、液状エポキシ樹脂 (A 成分) と、硬化剤 (B 成分) と、N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物 (C 成分) とともに、カルボン酸ビニルエーテル付加物 (D 成分) を配合して得られるものである。なお、本発明での液状エポキシ樹脂組成

物において、液状とは25℃で流動性を示す液状のことをいう。すなわち、25℃で粘度が $0.01\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 10000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲のものをいう。上記粘度の測定は、EMD型回転粘度計を用いて行うことができる。

【0018】

上記液状エポキシ樹脂（A成分）としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有する液状エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールAF型、フェノールノボラック型等の各種液状エポキシ樹脂およびその誘導体、多価アルコールとエピクロロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂およびその誘導体、グリシジルアミン型、ヒダントイン型、アミノフェノール型、アニリン型、トリイジン型等の各種グリシジル型液状エポキシ樹脂およびその誘導体（実用プラスチック辞典編集委員会編、「実用プラスチック辞典材料編」、初版第3刷、1996年4月20日発行、第211ページ～第225ページにかけて記載）およびこれら上記液状エポキシ樹脂と各種グリシジル型固形エポキシ樹脂の液状混合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0019】

上記硬化剤（B成分）としては、上記液状エポキシ樹脂（A成分）を硬化できるものであれば特に限定するものではないが、芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが好ましく、さらに含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤し易くなる観点からより好ましい。

【0020】

上記芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-トルエンジアミン、2,4-トルエンジアミン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン等の芳香族1核体ジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,

3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン等の芳香族2核体ジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族3核体ジアミン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル等の芳香族4核体ジアミン等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0021】

上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における含フッ素芳香族ジアミンとしては、1級のアミノ基を有するフッ素置換芳香族ジアミンであれば特に限定されるものではなく、例えば、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[2-(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[2-(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピル]ジフェニルエーテル等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

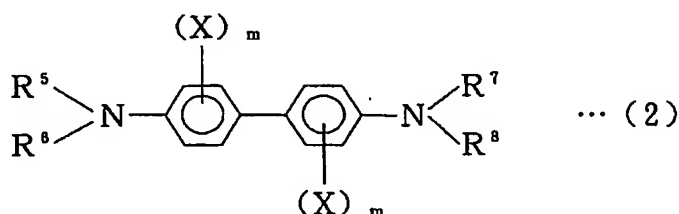
【0022】

上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方としては、下

記の一般式(2)で表されるフッ素置換またはフッ化アルキル置換ジアミノビフェニルを用いることが、室温でのポットライフが長くなるということから好適に用いられる。

【0023】

【化5】



〔式(2)中、Xはフッ素および／または $C_n F_{2n+1}$ (nは1～10の正数である。)である。mは1～4の正数である。 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素である。〕

【0024】

上記式(2)において、 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素でなければならない。上記一価の有機基としては、例えば、 $-C_n H_{2n+1}$ (nは1～10の正数である。)で示される飽和アルキル基、アリール基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -OC_n H_{2n+1}$ で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -O-R^9$ (R^9 はアリール基である。)で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、 $R^5 \sim R^8$ は上記条件を満たしていれば互いに同じであっても異なってもよい。

【0025】

なかでも、本発明においては、上記含フッ素芳香族ジアミンとして、最も活性水素当量が小さい、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いることが、配合量を少なくすることができ、一液無溶剤エポキシ樹脂組成物の粘度を低減できるという観点から好ましい。

【0026】

本発明において、液状エポキシ樹脂（A成分）と硬化剤（B成分）との配合割合は、上記液状エポキシ樹脂（A成分）のエポキシ基1個に対して、上記硬化剤（B成分）の活性水素の個数を0.4～1.6個の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは0.6～1.2個の範囲である。すなわち、エポキシ基1個に対して活性水素の個数が1.6を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ好ましくなく、また、0.4未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体のガラス転移温度が低下する傾向がみられ好ましくないからである。

【0027】

一方、本発明では、液状エポキシ樹脂（A成分）、特にその中でも多官能脂肪族液状エポキシ樹脂を用いる場合、上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂とを予備反応させプレポリマーとすることにより、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂等に含有する低沸点化合物の蒸発・揮発に起因したボイドの発生の可能性を低減することができる。

【0028】

上記プレポリマーは、例えば、含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能脂肪族液状エポキシ化合物とを反応させることにより得られる。一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加熱して所定の分子量になるまで反応を行い、プレポリマーを作製する。このプレポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量で400～5000程度となるまで反応させたプレポリマーとすることが好ましく、このようなプレポリマーとすることにより揮発性の低沸点の低分子量化合物の蒸発・揮発に起因するアンダーフィル封止樹脂層のボイド発生を防止することができる。

【0029】

上記多官能脂肪族液状エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリ

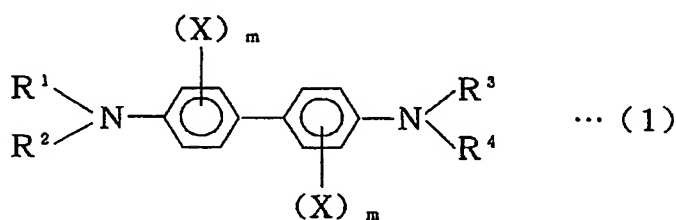
メチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の脂肪族ジオールやトリオール、または脂肪族多官能アルコールの多官能グリシジルエーテル等があげられる。

【0 0 3 0】

上記液状エポキシ樹脂（Ａ成分）および硬化剤（Ｂ成分）とともに用いられる
 N，N，N′，N′－４置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（Ｃ成分）は、具体的には、下記の一般式（１）で表されるものであり、例えば、前記含フッ素芳香族ジアミンと１分子中に１個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物とを反応させることにより得られる。

【0 0 3 1】

【化6】



〔式(1)中、Xはフッ素および／または $C_n F_{2n+1}$ (nは1～10の正数である)である。mは1～4の正数である。 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【0 0 3 2】

上記式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、例えば、 $-C_n H_{2n+1}$ (n は 1 ~ 10 の正数である。) で示される飽和アルキル基、アリール基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -OC_n H_{2n+1}$ で示される 3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -O-R^9$ (R^9 はアリール基である。) で示される 3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同じであっても異なっているもよい。

【 0 0 3 3 】

上記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応は、一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加熱してエポキシ基が消費されるまで反応を行えばよく、この反応によって上記一般式(1)で表されるように4置換体化合物が得られる。

【0034】

上記モノエポキシ化合物として、1分子中に1個のエポキシ基を含有するエポキシ化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド、 α -ピネンオキサイド等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。

【0035】

上記N, N, N', N'-4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物(C成分)の配合割合は、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～70重量%の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは30～60重量%、特に好ましくは20～40重量%に設定することである。すなわち、10重量%未満では、迅速な膨潤性によるリペアーが発現できにくくなり、一方、70重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の強度が不足して、温度サイクルに耐え得るだけの機械的強度を保てなくなる傾向がみられるからである。

【0036】

本発明では、硬化時間の短縮のために公知の各種硬化促進剤を用いることができる。具体的には、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のリン系硬化促進剤、サリチル酸等の酸性触媒、銅アセチルアセトナー

ト、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0037】

特に、本発明においては上記硬化促進剤としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩類や、銅アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸を用いることが、液状エポキシ樹脂組成物の安定性を損なわないため好ましい。

【0038】

上記硬化促進剤の配合量は、特に限定するものではないが、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）およびN, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）との混合物に対して、所望の硬化速度が得られる割合となるように適宜設定することが好ましい。例えば、硬化速度の指標として、熱盤でゲル化時間を計測しながら容易にその使用量を決定することができる。その一例として、液状エポキシ樹脂組成物全体中の0.01～3重量%の範囲に設定することが好ましい。

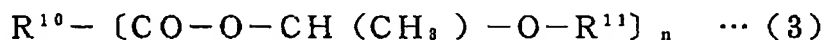
【0039】

上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）およびN, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）とともに用いられるフラックス成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物（D成分）としては、有機カルボン酸とビニルエーテル化合物からなる、下記の一般式（3）で表されるカルボン酸モノビニルエーテル付加物や、下記の一般式（4）で表される多価カルボン酸多価ビニルエーテル付加物等があげられ、これら構造を有するものであれば特に限定するものではない。例えば、上記有機カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、o, m, p-トルイル酸、o, m, p-クロロ安息香酸、o, m, p-ブロモ安息香酸、o, m, p-ニトロ安息香酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、

イタコン酸、アクリル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、イソシアヌル酸、カルボキシル基含有ポリブタジエン等の多価カルボン酸等があげられる。また、上記ビニルエーテル化合物としては、ブチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、アリル基等の1価以上の有機基を有するビニルエーテル化合物類があげられる。このような構造式の化合物を用いることによりフラックス活性剤であるD成分は、半導体実装プロセス中においてフラックス効果を発揮した後、エポキシ樹脂組成物と反応しうるためフラックス成分と硬化剤としての機能を兼ね備えた材料として好適に用いられるのである。

【0040】

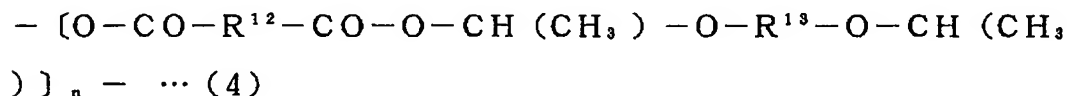
【化7】



〔式(3)中、 R^{10} は1価以上の有機基で、 R^{11} は1価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 n は正の整数である。〕

【0041】

【化8】



〔式(4)中、 R^{12} 、 R^{13} は2価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 n は正の整数である。〕

【0042】

特に好ましくは、エポキシ樹脂と3次元架橋構造をとるという点から、有機カルボン酸としてアジピン酸を用い、ビニルエーテル化合物としてシクロヘキシル基を有するビニルエーテル化合物を用いて得られるアジピン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物や、マレイン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物等があげられる。

【0043】

上記フラックス成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物（D成分）の含有割合は、半田接続性、耐熱性、耐湿信頼性の観点から、有機成分の全量に対して 0.1～20 重量%の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは 0.5～15 重量%、特に好ましくは 1.0～10 重量%の範囲に設定することである。すなわち、0.1 重量%未満では、フラックス活性が不足する傾向がみられ、20 重量%を超えると、硬化体のガラス転移温度が低下する傾向がみられるからである。

【0044】

本発明では、半導体素子フリップチップの bumps 電極部と配線回路基板の電極部の金属接合に不具合の生じない範囲内で、無機質充填剤を加えることもできる。このような無機質充填剤としては、合成シリカや溶融シリカ等のシリカ粉末、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、マグネシア、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の各種粉末があげられる。上記無機質充填剤のなかでも、特に球状シリカ粉末を用いることが液状エポキシ樹脂組成物の粘度低減の効果が大きく好ましい。そして、上記無機質充填剤としては、最大粒子径が 24 μm 以下のものを用いることが好ましい。さらに、上記最大粒子径とともに、平均粒子径が 10 μm 以下のものが好ましく用いられ、特に平均粒子径が 1～8 μm のものが好適に用いられる。なお、上記最大粒子径および平均粒子径は、例えば、レーザー回析散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0045】

上記無機質充填剤の配合量は、液状エポキシ樹脂組成物全体の 10～80 重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは 40～70 重量%である。すなわち、配合量が 10 重量%未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の線膨張係数の低減への効果が少なく、また 80 重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ好ましくないからである。

【0046】

なお、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化

合物（C成分）、カルボン酸ビニルエーテル付加物（D成分）および硬化促進剤や無機質充填剤以外に、被着体との接着促進や各種無機質充填剤との界面接着強化等を目的として、シランカップリング剤を併用することもできる。上記シランカップリング剤としては、特に限定するものではなく、例えば、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

【0047】

さらに、上記各成分以外に、粘度低下等を目的として、反応性希釈剤を適宜配合することもできるが、先に述べたように、この反応性希釈剤は揮発性の低沸点化合物を含むことがあるので、使用に際しては、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイド発生を引き起こす揮発性の蒸発性低沸点化合物を予め除去して使用すべきである。また、反応性希釈剤自体が揮発性である場合には、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイドが発生し易いので、このような反応性希釈剤は使用が制限される。

【0048】

上記反応性希釈剤としては、例えば、*n*-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、*p*-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、 α -ピネンオキシド、3級カルボン酸のグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、（ポリ）エチレングリコールのグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールのグリシジルエーテル、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と重合脂肪酸との部分付加物、重合脂肪酸のポリグリシジルエーテル、ブタンジオールのジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリ

ン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0049】

さらに、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、上記各成分以外に、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤や難燃助剤、シリコン等の低応力化剤、着色剤等を、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で適宜配合することができる。

【0050】

本発明における液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、前記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、無機質充填剤（C成分）、N，N，N'，N'－4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）および必要に応じて硬化促進剤等の各成分を所定量配合し、これを3本ロールやホモミキサー等の高剪断力下で混合、分散し、場合により減圧下で脱泡することにより目的とする一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0051】

本発明の電子部品装置は、配線回路基板上に、複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載され、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙が、上記液状エポキシ樹脂組成物を用いてなる封止樹脂層によって封止されてなるものである。上記封止樹脂層は、上記配線回路基板と半導体素子との間に上記液状エポキシ樹脂組成物を介在させこれを溶融した後、硬化させることにより形成することができる。このような本発明の電子部品装置の製造方法の態様の一例を図面に基づき順を追って説明する。

【0052】

すなわち、本発明の液状エポキシ樹脂組成物を用いた半導体素子（フリップチップ）と配線回路基板との空隙の樹脂封止は、例えば、つぎのようにして行われる。まず、図2に示すように、回路電極5が設けられた配線回路基板1上に、本

発明の液状エポキシ樹脂組成物 10 を載置する。ついで、図 3 に示すように、上記液状エポキシ樹脂組成物 10 上の所定位置に、複数の球状の接続用電極部（ジョイントボール）2 が設けられた半導体素子 3 を載置し、上記液状エポキシ樹脂組成物 10 を加熱ステージ上で溶融して低粘度化し、上記半導体素子 3 の接続用電極部 2 が上記状態となった液状エポキシ樹脂組成物 10 を押しのけ、配線回路基板 1 上の回路電極 5 と接続用電極部 2 が接触し、かつ、上記半導体素子 3 と上記配線回路基板 1 との間の空隙内に、上記低粘度状態の液状エポキシ樹脂組成物 10 を充填させる。その後、半田リフローによる金属接合を行った後、液状エポキシ樹脂組成物 10 を硬化させることにより上記空隙を封止して封止樹脂層 4 を形成する。このとき、半田リフロー方式はリフロー炉を用いた接合方式であっても、チップ搭載と同時に半田融点以上にヒーター部分を加熱し半田溶融を行う接合方式であってもよい。このようにして、図 1 に示すように、半導体素子（フリップチップ）3 に設けられた接続用電極部（ジョイントボール）2 と配線回路基板 1 に設けられた回路電極 5 を対向させた状態で、配線回路基板 1 上に半導体素子 3 が搭載され、上記配線回路基板 1 と半導体素子 3 との空隙が液状エポキシ樹脂組成物 10 からなる封止樹脂層 4 によって樹脂封止された電子部品装置を製造するのである。

【0053】

また、上記液状エポキシ樹脂組成物 10 の厚みおよび重量は、上記と同様、搭載される半導体素子 3 の大きさおよび半導体素子 3 に設けられた球状の接続用電極部 2 の大きさ、すなわち、半導体素子 3 と配線回路基板 1 との空隙を充填し封止することにより形成される封止樹脂層 4 の占める容積により適宜に設定される。

【0054】

また、上記製造において、上記液状エポキシ樹脂組成物 10 を加熱して低粘度状態とする際の加熱温度としては、半導体素子 3 および配線回路基板 1 の耐熱性および接続用電極部 2 の融点、および、液状エポキシ樹脂組成物 10 の室温粘度、耐熱性等を考慮して適宜に設定されるものである。

【0055】

このようにして得られる電子部品装置の、半導体素子（フリップチップ）3と配線回路基板1との空隙間距離は、一般に、30～300 μ m程度である。

【0056】

このようにして得られた電子部品装置の樹脂封止部分のエポキシ樹脂組成物硬化体は、硬化した後においても、特定の有機溶剤によって膨潤して接着力が低下し、電子部品装置をリペアーすることができる。

【0057】

上記特定の有機溶剤としては、ケトン系溶剤、グリコールジエーテル系溶剤、含窒素系溶剤等が好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0058】

上記ケトン系溶剤としては、アセトフェノン、イソホロン、エチルーn-ブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキシルケトン、ジ- n -プロピルケトン、メチルオキシド、メチルーn-アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチルーn-ヘプチルケトン、ホロン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0059】

上記グリコールジエーテル系溶剤としては、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0060】

上記含窒素系溶剤としては、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルー2-ピロリドン、N, N'-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0061】

上記電子部品装置のリペアー方法としては、熱盤等を用いて、例えば、半導体素子（フリップチップ）または配線回路基板のリペアー該当部分を加熱して半導体素子を除去する。このときの加熱温度としては、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化体のガラス転移温度からさらに＋約50℃以上の温度で加熱することで硬化体が凝集破壊または一方（半導体素子または配線回路基板）に接着した状態で、両者が容易に剥離できるようになる。その後、上記有機溶剤を直接塗布するかあるいは脱脂綿に上記有機溶剤をしみ込ませたものを配線回路基板のエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に室温で接触させた後、硬化体の膨潤を確認して残渣物を除去すれば配線回路基板を再利用することができる。一方、液状エポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣が接着した半導体素子（フリップチップ）は、所定の容器にとった上記有機溶剤中に室温で浸漬し、硬化体を膨潤させて除去することにより半導体素子（フリップチップ）を再利用することができる。

【0062】

または、長時間にわたる処理を必要とするものの、上記配線回路基板のリペアー該当部分全体に、上記有機溶剤を直接塗布するかまたは脱脂綿に有機溶剤をしみ込ませたものを被覆して、半導体素子の端部から徐々に有機溶剤を浸透させることにより硬化体を膨潤させて硬化体の強度と接着力を低下させた後、半導体素子を配線回路基板から取り外すこともできる。

【0063】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0064】

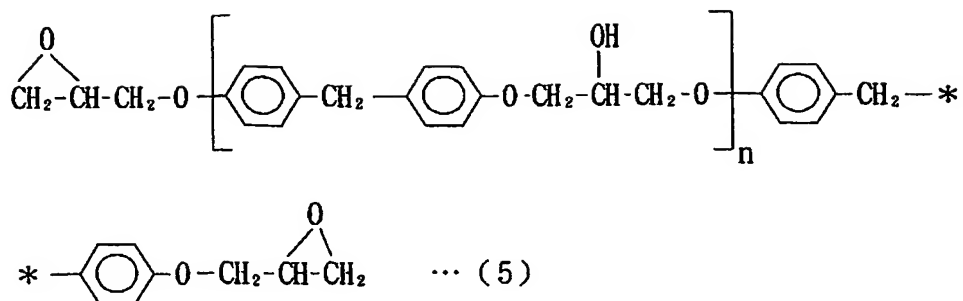
まず、下記に示す各成分を準備した。

【0065】

〔液状エポキシ樹脂 a〕

下記の構造式（5）で表されるエポキシ樹脂。

【化9】



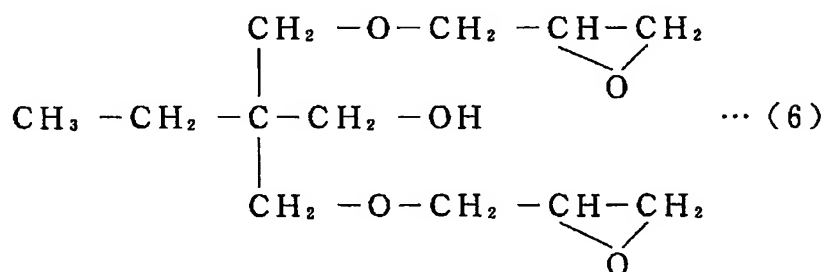
〔式(5)中、nは0以上の正数。純度99%、粘度22 dPa・s
(25℃)、エポキシ当量165 g/eq〕

【0066】

〔液状エポキシ樹脂b〕

下記の構造式(6)で表される多官能エポキシ化合物。

【化10】



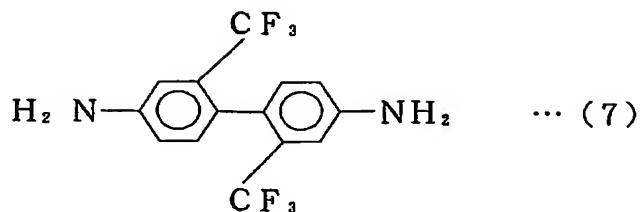
〔式(6)中、粘度0.6 dPa・s (25℃)、
エポキシ当量125 g/eq〕

【0067】

〔硬化剤a〕

下記の構造式(7)で表される含フッ素芳香族ジアミン。

【化 1 1】



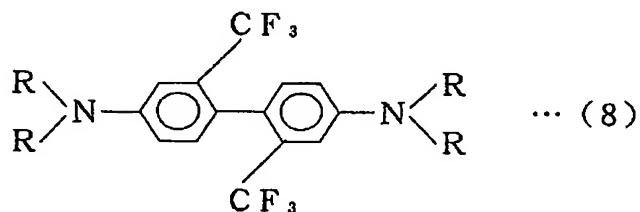
〔式 (7) 中、融点 182℃、活性水素当量 80 g/e q〕

【0068】

〔硬化剤 b〕

上記構造式 (7) で表される 2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを 1 モル、ブチルグリシジルエーテルを 0. 5 モルの割合で反応容器に仕込み、200℃にて反応させることにより得られた下記の構造式 (8) で表される含フッ素芳香族ジアミン誘導体。

【化 1 2】



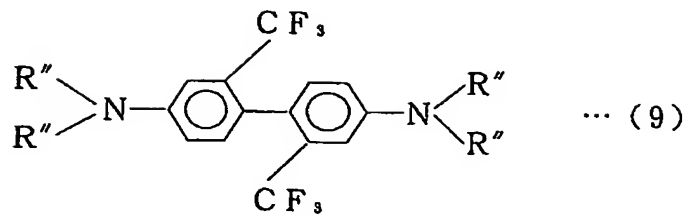
〔式 (8) 中、4 個の R は平均で 3. 5 個が水素、平均で 0. 5 個が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ である。また平均活性水素当量 110 g/e q である。〕

【0069】

〔N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物〕

下記の構造式 (9) で表される N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【化13】



〔式(9)中、R'' は $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$ である。〕

【0070】

〔プレポリマー a〕

上記構造式(7)で表される含フッ素芳香族ジアミンの活性水素1当量(80g)に対して、上記構造式(5)で表される多官能エポキシ樹脂0.5当量(82.5g)を150℃にて15分間反応させて冷却したことにより得られた、水飴状の粘稠液体であるプレポリマー a (活性水素当量325)。

【0071】

〔プレポリマー b〕

上記構造式(8)で表される含フッ素芳香族ジアミン誘導体1モルと、上記構造式(6)で表される多官能エポキシ樹脂4モルとを反応容器に仕込み、100℃にて10分間反応させることにより得られた、プレポリマー b (粘度10 dPa·s、重量平均分子量560)。

【0072】

〔無機質充填剤〕

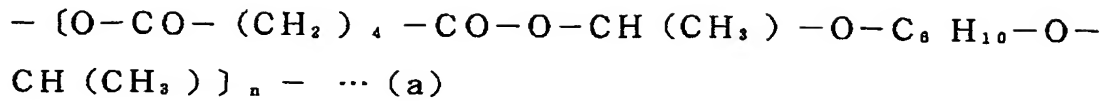
球状シリカ粒子(最大粒子径12 μm、平均粒子径4 μm、比表面積3.0 m²/g)。

【0073】

〔カルボン酸ビニルエーテル付加物 a〕

下記の構造式(a)で表される構造単位を主要成分とするアジピン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物(酸当量273 g/mol、粘度26 dPa·s、重量平均分子量2050、数平均分子量1405)。

【化 14】

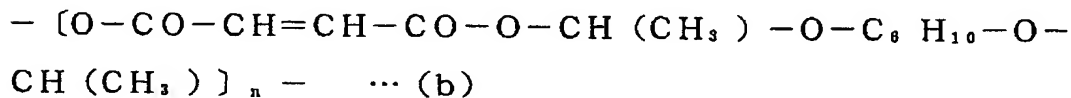


【0074】

〔カルボン酸ビニルエーテル付加物 b〕

下記の構造式 (b) で表されるマレイン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物 (酸当量 254 g/mol、グリース状粘稠液体、重量平均分子量 2300、数平均分子量 1300)

【化 15】



【0075】

【実施例 1～14、比較例 1～3】

上記準備した各成分を下記の表 1～表 4 に示す割合で配合し、3 本ロールを用いて室温 (25℃) で均質混合分散することにより一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を作製した。

【0076】

【表 1】

(重量部)

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625
硬化剤	a	—	—	—	—	—	—
	b	0.88	0.88	0.88	0.88	0.22	0.66
N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物		1.55	0.78	2.85	1.55	1.55	1.55
カルボン酸ビニル エーテル付加物	a	0.19	0.16	0.26	0.02	0.08	0.31
	b	—	—	—	—	—	—
プレポリマー	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤		—	—	—	—	—	—

【0077】

【表 2】

(重量部)

		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625
硬化剤	a	—	0.64	—	—	—	—
	b	0.88	—	0.88	0.88	0.88	0.88
N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物		1.55	1.39	1.55	1.55	0.78	2.85
カルボン酸ビニル エーテル付加物	a	0.70	0.17	0.19	—	—	—
	b	—	—	—	0.19	0.16	0.26
プレポリマー	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤		—	—	4.07	4.07	—	—

【0078】

【表 3】

(重量部)

		実 施 例	
		1 3	1 4
液状エポキシ樹脂	a	0.413	0.825
	b	0.625	—
硬化剤	a	—	—
	b	—	—
N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物		1.394	1.553
カルボン酸ビニル エーテル付加物	a	0.17	0.24
	b	—	—
プレポリマー	a	1.053	—
	b	—	1.505
無機質充填剤		—	—

【0079】

【表 4】

(重量部)

		比 較 例		
		1	2	3
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	—
硬化剤	a	—	—	—
	b	0.88	0.88	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物		1.55	1.55	1.553
カルボン酸ビニル エーテル付加物	a	—	—	—
	b	—	—	—
プレポリマー	a	—	—	—
	b	—	—	1.505
無機質充填剤		—	2.33	—

【0080】

このようにして得られた実施例および比較例の液状エポキシ樹脂組成物を用い、EMD型回転粘度計を用いて25℃での粘度を測定した後、針内径0.56mmのニードルがついたポリプロピレン製シリンジに充填した。

【0081】

そして、直径が300μmの配線パッドが64個開口（基板側電極）した厚み1mmのFR-4ガラス・エポキシ製配線回路基板の半田パッド（基板側電極）を含む半導体素子設置面に、予め上記シリンジを用いて液状エポキシ樹脂組成物を塗布した。一方、直径200μmの半田バンプ電極を64個有するシリコンチップ（厚み370μm、大きさ10mm×10mm）を準備し、前記配線回路基板の基板側電極とフェースダウンのシリコンチップのバンプ電極とを位置合わせし、シリコンチップを配線回路基板に静置した。加熱ステージ上で60℃に加温

し、ついでこれを 2 4 0℃で 1 0 秒間の条件で加熱リフロー炉を通して半田接合した。上記フリップチップと配線回路基板の隙間は 2 1 0 μ m であった。その後、1 5 0℃で 4 時間硬化させて樹脂封止することにより電子部品装置を作製した。

【0 0 8 2】

硬化終了後、室温まで徐冷した後、導通検査により電氣的接続を調べた。その結果、電氣的接続が得られた場合を○、導通がとれなかった場合を×とした。

【0 0 8 3】

また、超音波探傷装置により、配線回路基板と半導体素子の空隙を充填・封止した封止樹脂層のボイドの有無を観察した。そして、ボイドが観察されなかった場合を○、1～2 個のボイドが観察された場合を△、それ以上のボイドの数が観察された場合を×として評価した。

【0 0 8 4】

このようにして得られた各電子部品装置を用いて、導通不良率およびリペア性を下記に示す方法に従って測定・評価した。その結果を上記液状エポキシ樹脂組成物の特性測定とともに後記の表 5～表 8 に示す。

【0 0 8 5】

〔導通不良率〕

上記電子部品装置の樹脂封止直後の導通不良率を測定した。その後、冷熱試験装置を用いて、上記電子部品装置を - 3 0℃/ 1 0 分 \leftrightarrow 1 2 5℃/ 1 0 分の温度サイクル試験を実施し、1 0 0 0 サイクル後の電氣的導通を調べ、上記ガラス・エポキシ製配線回路基板の銅配線パッド（基板側電極）の 6 4 個全部に対する接続信頼性試験を行い導通不良率（%）を算出した。

【0 0 8 6】

〔リペアー性〕

上記導通不良率を測定した後、2 0 0℃に加熱した熱盤上にて、上記電子部品装置からシリコンチップを剥離し、室温に戻したものの接続部に残存するエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に、N, N' - ジメチルホルムアミドとジエチレングリコールジメチルエーテルの等量混合溶剤を含ませた脱脂綿を静置し、室

温 (22℃) で1時間放置した。その後、この脱脂綿を取り除きメタノールでよく拭き、エポキシ樹脂組成物硬化体の剥離を行ない、剥離可能な電子部品装置は再度、配線回路基板のパッド部に半田ペーストの供給、そして、半田熔融後、上記と同様にしてシリコンチップを配線回路基板上に搭載して電氣的導通性を調べた。その後、上記と同様にして樹脂封止してリペアー (リワーク) 性の評価を行った。

【0087】

そして、エポキシ樹脂組成物硬化体が完全に剥離可能で、しかも電氣的接続が完全な場合を◎、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が完全な場合を○、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が不完全な場合を△、エポキシ樹脂組成物硬化体がほとんど剥離できず、しかも電氣的接続が不完全な場合を×とした。

【0088】

【表5】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	52	55	52	53	54	48
導通不良率 (%)	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
電氣的接続試験	○	○	○	○	○	○
リペアー性 (22℃)	○	○	○	○	○	○

【0089】

【表 6】

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	44	120	250	280	64	59
導通不良率 (%)	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
電氣的接続試験	○	○	○	○	○	○
リペアー性 (22℃)	○	○	○	○	○	○

【0090】

【表 7】

	実 施 例	
	13	14
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	75	68
導通不良率 (%)	0	0
ボイド	○	○
電氣的接続試験	○	○
リペアー性 (22℃)	○	○

【0091】

【表 8】

	比 較 例		
	1	2	3
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	51	180	71
導通不良率 (%)	100	100	100
ボイド	○	○	○
電氣的接続試験	試験不能	試験不能	試験不能
リペアー性 (22℃)	○	○	○

【0092】

上記表 5～表 8 の結果、全ての実施例の液状エポキシ樹脂組成物は、封止樹脂層にボイド発生やフラックス成分としてのカルボン酸ビニルエーテル付加物の作用により導通不良も無く、リペアー性にも優れていることが明らかである。また、低粘度と相まってボイドレス一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物として優れていることがわかる。

【0093】

これに対して、比較例 1 品の液状エポキシ樹脂組成物は、リペアー性は良好であるものの、フラックス成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物が含有されていないため導通そのものがとれていなかった。また、他の比較例品も、同様に、フラックス成分が含有されていないため、導通そのものがとれていなかった。

【0094】

【発明の効果】

以上のように、本発明は、回路基板と半導体素子との空隙が、液状エポキシ樹脂 (A 成分) と、硬化剤 (B 成分) と、N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物 (C 成分) とともに、カルボン酸ビニルエーテル付加物 (D 成分) を含有する液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層によって封止された電子部品装置である。上記液状エポキシ樹脂組成物は、フラックス成分である上記カルボン酸ビニルエーテル付加物 (D 成分) が配合されているため、半導体

素子であるフリップチップと配線回路基板との電氣的接続とともに封止が同時に達成できることから、生産性に優れるようになる。しかも、硬化した後においても特定の有機溶剤によって室温で容易に溶媒和して膨潤する。その結果、硬化体の強度が著しく減少し、被着体（電極等）から容易に剥離することが可能となる。したがって、上記液状エポキシ樹脂組成物を用い樹脂封止して得られた電子部品装置は優れた生産性および接続信頼性を備えるとともに、電極間の位置ずれ等により接続不良が発生した場合でも、電子部品装置そのものを廃棄することなく優れたリペアー性を備えた電子部品装置を得ることができる。

【0095】

上記N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）として、前記特定の一般式（1）で表される化合物を用いると、迅速な膨潤性によるリペアーの容易性が発現できるという効果を奏し好ましい。

【0096】

そして、硬化剤（B成分）として前記一般式（2）で表される含フッ素芳香族ジアミンを用い、これと液状エポキシ樹脂（A成分）とを反応させてなるプレポリマーを用いると、より一層の硬化速度の向上を図ることができるようになる。しかも、予め液状化から粘稠ペースト状化までの状態に形成できるため、配合時の計量とその後の分散工程において煩雑な工程を必要とせず、容易に液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電子部品装置を示す断面図である。

【図2】

上記電子部品装置の製造工程を示す断面図である。

【図3】

上記電子部品装置の製造工程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 配線回路基板
- 2 接続用電極部（ジョイントボール）

3 半導体素子

4 封止樹脂層

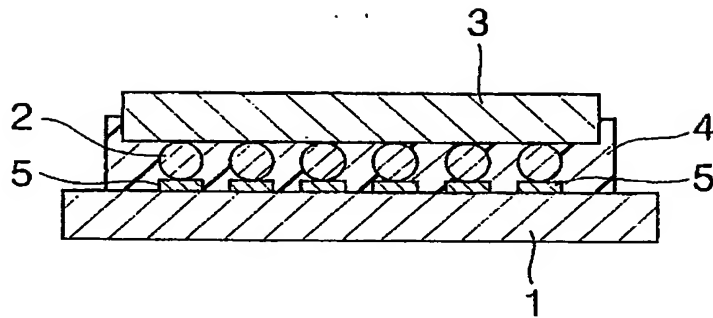
5 回路電極

1 0 液状エポキシ樹脂組成物

【書類名】

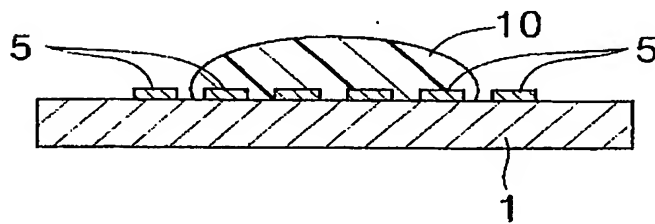
図面

【図 1】

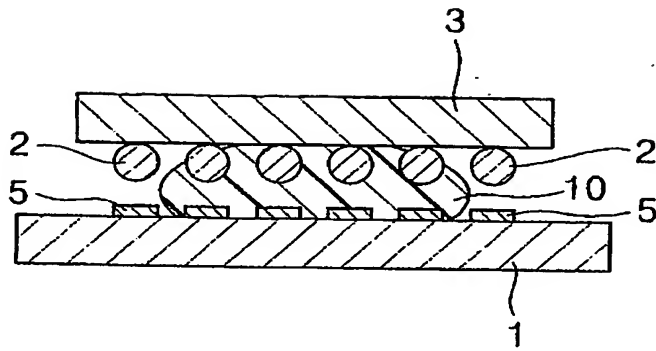


- 1: 配線回路基板
- 2: 接続用電極部 (ジョイントボール)
- 3: 半導体素子
- 4: 封止樹脂層
- 5: 回路電極

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーが可能となる電子部品装置を提供する。

【解決手段】 半導体素子（フリップチップ）3 に設けられた接続用電極部（ジョイントボール）2 と配線回路基板 1 に設けられた回路電極 5 を対向させた状態で上記配線回路基板 1 上に半導体素子（フリップチップ）3 が搭載された電子部品装置である。そして、上記配線回路基板 1 と半導体素子（フリップチップ）3 との空隙が、下記の（A）～（C）成分とともに下記の（D）成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層 4 によって樹脂封止されている。

（A）液状エポキシ樹脂。

（B）硬化剤。

（C）N，N，N'，N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

（D）カルボン酸ビニルエーテル付加物。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 7 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日.
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
氏 名	日本電気株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 7 4 7 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 6 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
氏 名	日東電工株式会社